

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日 期: 2003. 02. 24

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

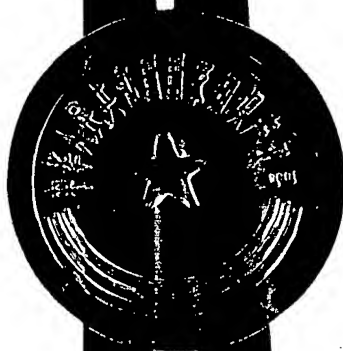
申 请 号 数: 03105214. 2

申 请 类 别: 发明

发明创造名称: 用于烯烃聚合催化剂的复合载体及其催化剂组分和催化剂

申 请 人: 中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

发明人姓名: 陈伟、张天一、张彤瑄、李季禹、王仪森、杜宏斌、
屏 馈(11)南戎 8. 咂健(14)



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2005 年 6 月 13 日

权 利 要 求 书

- 1、一种用于烯烃聚合催化剂的复合载体，其是将卤化镁与一种或多种给电子体化合物接触形成溶液，该溶液与平均粒径小于 $30\mu\text{m}$ 的二氧化硅载体物质混合，经喷雾干燥制得球状颗粒。
- 2、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合催化剂的复合载体，其特征在于所述的球状颗粒的平均直径为小于 $70\mu\text{m}$ 。
- 3、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合催化剂的复合载体，其特征在于所述的球状颗粒的平均直径为 $10-60\mu\text{m}$ 。
- 4、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合催化剂的复合载体，其所述的给电子体化合物选自脂肪或芳香醇、脂肪醚、环醚、脂肪族烯烃或卤代脂肪族烯烃的氧化物、脂肪酮、脂肪或芳香羧酸的烷基酯、磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯。
- 5、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合催化剂的复合载体，其所述硅胶的平均粒子直径小于 $1\mu\text{m}$ 。
- 6、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合催化剂的复合载体，其所述的给电子体化合物与卤化镁的摩尔比为 $3-50:1$ 。
- 7、一种用于烯烃聚合的催化剂组分，其含有权利要求 1-6 之一所述的复合载体与如通式 $\text{Ti}(\text{OR})_{4-m}\text{X}_m$ 所示的钛化合物的反应产物，式中 R 是 $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ 的脂肪烃基，X 从 F、Cl、Br 或其混合物中选取，m 为 $1\sim 4$ 的整数。
- 8、根据权利要求 7 所述的用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，在复合载体与钛化合物反应前或反应后，还可以采用内给电子体化合物进行处理。

- 9、根据权利要求 8 所述的用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，所述内给电子体化合物为多元脂肪族羧酸酯或芳香族羧酸酯。
- 10、 根据权利要求 8 所述的用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，所述内给电子体化合物选自邻苯二甲酸酯、丙二酸酯、琥珀酸酯、戊二酸酯、新戊酸酯或碳酸酯中的一种或几种。
- 11、 一种用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃聚合反应的催化剂，其中 R 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基或芳基，包含下述组分的反应产物：
- (1) 权利要求 7—10 之一所述的固体催化剂组分；
 - (2) 烷基铝化合物，
 - (3) 任选地，外给电子体组分。
- 12、根据权利要求 11 所述的催化剂，其中烷基铝化合物如 $\text{AlR}^1_n\text{X}_{3-n}$ 所示，式中 R^1 是相同或不同的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 烷基，可以是直链，支链或环状烷基，X 为卤素， $n=1、2$ 或 3。
- 13、根据权利要求 11 所述的催化剂，其中外给电子体组分为通式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 的有机硅化合物，式中 $0\leq n\leq 3$ ，R 和 R' 为同种或不同的烷基、环烷基、芳基、卤代烷基，R 也可以为卤素或氢原子。
- 14、根据权利要求 13 所述的催化剂，其中固体催化剂组分 (1)、烷基铝化合物组分 (2) 和外给电子体组分 (3) 之间的比例，以钛：铝：硅之间的摩尔比计为 1：5~1000：0~500。

说明书

用于烯烃聚合催化剂的复合载体及其催化剂组分和催化剂

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合特别是丙烯聚合或共聚合催化剂的复合载体及其采用该复合载体的催化剂组分和催化剂。

技术背景

众所周知，高效载体型 Ziegler-Natta 催化剂已广泛应用于乙烯、丙烯的聚合以及它们与其它 α -烯烃的共聚合中。在已公开的专利技术中，高效载体型催化剂通常以氯化镁为单一载体，为了提高催化活性，首先采取不同的物理或化学方法制备氯化镁载体，然后负载上过渡金属化合物和给电子体化合物形成催化剂活性中心。从粒子形态上来讲，这类催化剂可分为颗粒（非球）形和球形。US4784983 和 US4861847 公开了一种颗粒形催化剂，这种催化剂是通过溶解—共沉淀法得到以氯化镁为主要成分的颗粒，然后再用卤钛化合物和给电子体化合物处理而得到的。该催化剂在用于烯烃聚合，特别是丙烯聚合时，表现出很高的聚合活性和立体定向性。但由于催化剂颗粒形态的局限性，在用于丙烯的共聚合时很难得到具有高乙烯含量的高抗冲共聚物，这也是这类颗粒形催化剂共有的特性。已知 EP0395083 公开了一种用于烯烃聚合的催化剂，其是通过氯化镁与脂肪醇反应，得到一种球形的氯化镁醇合物载体，然后卤钛化合物和给电子体化合物负载于该球形载体上，从而得到一种高效球形的催化剂。这种球形催化剂用于丙烯聚合时，表现出很高的活性和立体定向性，而且聚合物粒子形态良好，可用于制备高乙烯含量的高抗冲乙丙共聚物。但通常这种催化剂

颗粒直径较大，聚合时往往容易发生破碎现象，尤其是在预聚合倍率较低时，这种破碎现象较为明显，产生的聚合物细粉将会影响聚合装置的稳定运转。

另外，还有一类催化剂是将氯化镁负载在硅胶等多孔无机氧化物载体上，然后再用卤钛化合物和给电子体化合物处理，最终得到烯烃聚合催化剂。例如，英国专利 GB2028347 给出了一种制备载在多孔无机氧化物载体上的催化剂组分的方法，即用氯化镁溶液浸渍二氧化硅载体，之后使溶剂蒸发，得到的固体产物再与过渡金属化合物特别是钛化合物反应。又如中国专利 CN1035186C 公开了一种利用二氧化硅载体制备高效聚丙烯催化剂的技术。它是将表面含有羟基的多孔二氧化硅载体分散于氯化镁的四氢呋喃溶液中，干燥上述悬浮液，得到 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 复合载体，再用四氯化钛和给电子体化合物处理该载体，最终得到催化剂产品。但该催化剂的活性较低。例如以邻苯二甲酸二异丁酯为内给电子体时，催化剂用于丙烯聚合时两个小时的聚合活性最高为 20kgPP/gCat 。还有许多专利描述了这种通过浸渍法制备复合载体型催化剂的技术，例如在 US5559071、US5625015、WO94/14855、WO94/14856、WO95/11263、WO95/15216、WO95/12622、WO96/16093、WO96/05236、WO97/23518、WO98/01481、WO99/46306、WO00/22011、WO00/40623、WO00/05277 和 EP0295312 等专利中都公开了这种催化剂的制备技术。

但是采用上述氯化镁溶液浸渍的方法得到的载体所制备的催化剂，在用于丙烯聚合时，聚合活性都不令人满意。这可能是由于这种浸渍的方法基本上是利用硅胶载体本身的颗粒形态来控制最终催化剂的颗粒形态，一般所采用多孔硅胶的颗粒较大，通常平均粒径为 $\sim 50\mu\text{m}$ ，限制了活性组分在硅胶上的负载量，使最终催化剂的活性不高。

美国专利 US4376062 公开了一种复合载体型的催化剂，其是在给电子体溶剂中，如四氢呋喃中，将无水氯化镁与四氯化钛接触反应得到含活性组分的浆液或溶液，然后将其与粒径为 $0.007\sim 0.05\ \mu\text{m}$ 的烟雾状二氧化硅进行混合后，经喷雾干燥后得到平均粒径为 $25\ \mu\text{m}$ 左右的催化剂产品。该催化剂与活化剂（烷基铝）作用后用于乙烯聚合，表现出较高的聚合活性。但对于用于丙烯聚合来说，为了得到高等规度的丙烯聚合物，加入内给电子体是非常必要的，而上述的制备方法将不利于稳定地控制各组分在载体上的组成。同时由于在进行喷雾的浆液中含有大量的四氯化钛，容易对喷雾干燥设备造成腐蚀，不利于工业化生产。

发明内容

本发明的目的是提供一种复合载体及其采用该复合载体得到的催化剂组分，该催化剂组分与助催化剂组分一起用于烯烃聚合，特别是用于丙烯聚合时，显示了较高的聚合活性和立体定向性，并且可以用来制备高乙烯含量的高抗冲乙丙共聚物。

一种用于烯烃聚合催化剂的复合载体，其是将卤化镁与一种或多种给电子体化合物接触形成溶液，该溶液与平均粒径小于 $30\ \mu\text{m}$ 的硅胶混合，经喷雾干燥制得球状颗粒。

其中卤化镁如 $\text{Mg}(\text{OR}^1)_2\text{-}_m\text{X}_m$ 所示，式中 R^1 是 $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ 烷基，X 从 F、Cl、Br 或其混合物中选取，m 为 1 或 2， R^1 是直链，支链或环状的烷基。具体的化合物如：二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁、氯化丁氧基镁等，其中优选二氯化镁。所述卤化镁化合物可以单独或混合使用。

合适的给电子体化合物包括脂肪或芳香醇、脂肪醚、环醚、脂肪酮、脂肪或芳香羧酸的烷基酯。特别适用的是含 1—4 个碳原子的饱和脂肪酸的烷基酯；

含 7—8 个碳原子的芳族的烷基酯；含 2—8 个碳原子、最好为 4—5 个碳原子的脂族醚；含 4—5 个碳原子的环脂族醚、最好是含 4 个碳原子的单醚或二醚；和含 3—6 个碳原子、最好为 4—5 个碳原子的脂族酮。例如：甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、正辛醇、异辛醇、乙二醇、丙二醇、氯乙醇、三氯乙醇、乙醚、丁醚、甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醚、己醚、四氢呋喃（THF）、丙酮、甲基异丁基酮等，优选为乙醇、异丙醇、正丁醇、四氢呋喃。给电子体可以单独使用或几种配合使用。

合适的给电子体化合物还包括含有机环氧化合物和/或有机磷化合物，所述的有机环氧化合物选自包括碳原子数在 2~8 的脂肪族烯烃、二烯烃或卤代脂肪组烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。例如：环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物，丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚。所述的有机磷化合物选自正磷酸或亚磷酸的烃基酯或卤代烃基酯。例如：正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸苯甲酯。

为了使卤化镁与给电子体接触反应形成均匀的溶液，通常情况下，每摩尔卤化镁需要给电子体化合物 3~50 摩尔，优选为 6~30 摩尔。这种溶液的制备可以在一种惰性有机溶剂存在下进行，该溶剂不与卤化镁形成加合物。溶剂优选烷烃、卤代烃和 6-12 个碳原子的芳烃，例如己烷、庚烷、二氯乙烷、甲苯、二甲苯、乙苯等。

为了便于喷雾成型得到较小颗粒的复合载体，所述的二氧化硅载体物质一般选用平均粒径小于 $30\mu\text{m}$ 的硅胶，优选为小于 $10\mu\text{m}$ ，更优选为粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的烟雾状硅胶，亦称气相二氧化硅。这种硅胶的比表面积一般为 $200\pm 50\text{m}^2/\text{g}$ 。

将溶液与硅胶混合后得到适于喷雾的淤浆液，一般地，每升溶液中硅胶的

加入量为 10~200g。

喷雾干燥可按以下步骤进行：将溶液与硅胶载体混合后得到的浆液与惰性干燥气体一起通过喷雾干燥仪进行喷雾干燥，得到球状的固体颗粒。

为了使本发明所述复合载体更好地适用于制备烯烃聚合用的催化剂，通常需要这种复合载体为平均直径 5—70 μm 的球状颗粒，优选的颗粒平均直径为 10—60 μm 球状颗粒。

本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分，其含有上述的复合载体与如通式 $\text{Ti}(\text{OR}^2)_{4-m}\text{X}_m$ 所示的钛化合物的反应产物，式中 R^2 是 $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ 的脂肪烃基，X 从 F、Cl、Br 或其混合物中选取，m 为 1~4 的整数。具体可选用四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、三氯化钛中的一种或它们的混合物，优选四氯化钛。钛化合物应是在应用温度下、非极性溶剂中完全可溶的液态化合物。

在复合载体与钛化合物反应前或反应后，还可以采用内给电子体化合物进行处理，尤其是对于用于丙烯聚合的催化剂组分，为了得到高等规度的丙烯聚合物，这种内给电子体化合物的加入是十分必要的。可采用本领域中已公开的大量的内给电子体化合物，适宜的内给电子体化合物可采用多元脂肪族羧酸酯或芳香族羧酸酯。例如：邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、琥珀酸酯、戊二酸酯、新戊酸酯或碳酸酯等。具体如：丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二正丁酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二甲基酯、2, 2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、邻苯二甲酸酯二乙酯、邻苯二甲酸酯二异丁酯、邻苯二甲酸酯二正丁酯、邻苯二甲酸酯二异辛酯、顺丁烯二酸二乙酯、

顺丁烯二酸二正丁酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丁酯、连苯三酸三乙酯、连苯三酸三丁酯、均苯四酸四乙酯、均苯四酸四丁酯等。

具体地讲，本发明的固体催化剂组分可按如下方法制备：

（一）制备氯化镁溶液

可以按照已公开的一些方法来制备氯化镁溶液，比如使用 US4784983 和 US4861847 公开的氯化镁溶解体系来制备氯化镁溶液。

优选地，本发明中，氯化镁溶液按下述方法制备：

在装有搅拌的反应器中，加入一种醇或两种及两种以上醇的混合物，也可以再加入一种醚或酯，然后加入无水氯化镁，加热使氯化镁溶解。其中醇与氯化镁的摩尔比为 3~50:1，醚或酯与氯化镁的摩尔比为 0~20:1。上述氯化镁的溶解也可以在一种惰性有机溶剂中进行，溶剂的用量为 0~20ml/gMgCl₂。

（二）制备球形 MgCl₂/SiO₂ 复合载体

向上述氯化镁溶液中加入烟雾状硅胶，硅胶的加入量为 0.1~2g/gMgCl₂，所用硅胶为平均颗粒直径小于 10 μm 的气相二氧化硅。之后在 10~100℃ 下搅拌 0.5~3 小时，制得浆液。然后将浆液与惰性干燥气体一起通过喷雾干燥仪进行喷雾干燥，得到平均粒径为 5~60 μm 的球形 MgCl₂/SiO₂ 复合载体。喷雾干燥时的进气温度控制在 80~300℃，出气温度控制在 50~200℃。一般地，复合载体的组成为：

MgCl₂: 20%~60% (重量)

SiO₂: 10%~60% (重量)

醇: 5%~40% (重量)

醚: 0~20% (重量)

溶剂: <5% (重量)

(三) 制备固体催化剂组分

将上述球形载体悬浮于 TiCl_4 和己烷的混合液 (TiCl_4 量为 $5\sim 10\text{mlTiCl}_4/\text{g}$ 载体, 己烷与 TiCl_4 的体积比为 $0\sim 2$) 中, 缓慢升温到 $80\sim 100^\circ\text{C}$, 在该温度下维持一段时间后将液体滤掉; 加入过量的 TiCl_4 (TiCl_4 量为 $12\sim 16\text{mlTiCl}_4/\text{g}$ 载体), $1\sim 3$ 小时内、缓慢升温至 $100\sim 120^\circ\text{C}$, 并在升温过程中加入内给电子体化合物, 内给电子体化合物的加入量为 $0.05\sim 0.25\text{mol/molMgCl}_2$; 反应 $1\sim 2$ 小时后过滤; 任选地, 加入一定量的 TiCl_4 , 在 120°C 维持 $1\sim 2$ 小时, 将滤液过滤; 用惰性溶剂如己烷等将固体物洗涤, 然后将固体物在 $30^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 下抽真空干燥, 即得本发明的固体催化剂组分。

另外, 本发明还涉及一种用于烯烃聚合的催化剂, 其包含以下组分的反应产物:

(1) 上述的本发明的催化剂组分 (活性组分),

(2) 烷基铝化合物组分, 其通式如 $\text{AlR}^1_n\text{X}_{3-n}$ 所示, 式中 R^1 是相同或不同的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 烷基, 可以是直链, 支链或环状烷基, X 为卤素, $n=1, 2$ 或 3 。优选三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、氯化烷基铝、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 AlEt_2Cl 等。可以选用一种或两种以上的烷基铝混合使用。

(3) 任选地, 一种外给电子体化合物, 例如单或多官能羧酸、羧酸酐和羧酸酯, 酮、醚、醇、内酯, 以及有机磷和有机硅化合物。优选有机硅化合物, 如通式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 的有机硅化合物, 式中 $0\leq n\leq 3$, R 和 R' 为同种或不同的烷基、环烷基、芳基、卤代烷基, R 也可以为卤素或氢原子。

在许多情况下, 特别是在该催化剂用于丙烯聚合时, 外给电子体化合物的使用是十分必要的。

其中固体催化剂组分 (1)、烷基铝化合物组分 (2) 和外给电子体组分 (3)

之间的比例，以钛：铝：硅之间的摩尔比计为 1：5~1000：0~500。

其中组分（2）和任选的组分（3）可以单独或作为两种成分的混合物与活性组分接触反应。

上述的催化剂适合于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （其中 R 是氢或 1~6 个碳的烷基或芳基）以及含有（如有必要）少量二烯烃的混合物的聚合反应。

烯烃的聚合按照已知方法进行，在液相单体或单体于惰性溶剂中的溶液的液相中，或在气相中，或通过在气液相中的组合聚合工艺进行操作。聚合温度一般为 0°C ~ 150°C ，最好是 60°C ~ 100°C 。聚合反应压力是常压或更高。

本发明所述的催化剂组分与 US4376062 公开的经喷雾干燥直接得到固体催化剂的工艺技术相比，能更好地控制固体催化剂产品的组成，特别是可以方便地调节固体催化剂组分中内给电子体的含量及种类，这对于确保本发明的催化剂具有高的立体定性是非常重要的。另外，由于存在于本发明的催化剂中的硅胶的初级粒子直径很小，再加上本发明的催化剂具有很高的聚合活性，因而在用于薄膜类产品的生产时，可以比用浸渍法制备的催化剂更有效地避免鱼眼偏多现象的发生。再有，本发明的固体催化剂颗粒具有丰富的微孔结构，催化活性成分分布均匀，因此该催化剂具有良好的共聚性能，可用于制备高乙烯含量的高抗冲共聚物，并适用于烯烃的气相聚合工艺。另外，本发明的催化剂还特别适用于烯烃的气相聚合工艺。

下面的例子用来说明本发明，并不是用来限制本发明的范围。

实施例 1

1、氯化镁溶液的制备：

在用 N_2 充分置换的带搅拌 350ml 的玻璃反应器中依次加入 34.5ml 乙醇，

18.5ml 正丁醇，32.4ml 四氢呋喃。控制玻璃反应器内温度不急剧上升的情况下，边搅拌边缓慢加入无水氯化镁 9.5g，然后缓慢升温，控制反应器内温度在 60℃ 左右，搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后，再维持 2.5 小时，得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备：

向上述溶液中加入发烟硅胶 6g，充分搅拌 1 小时，形成浆液。然后在喷雾干燥仪中进行喷雾干燥，控制进气温度为 200℃、出气温度为 130℃，得到平均粒径为 17 μm 左右的球形复合载体。分析所得载体的组成为（重量份数）：MgCl₂：43.3%；SO₂：26.5%；乙醇：11.2%；正丁醇：14.7%；四氢呋喃：4.2%。

3、催化剂的制备：

取上述复合载体 9.1g，缓慢加入预冷到 0℃ 的 100ml 的四氯化钛中，1 小时升温到 40℃，在 40℃ 加入邻苯二甲酸二正丁酯（DNBP）1.0ml，然后 0.5 小时升至 100℃，维持 2 小时，将母液滤掉。再加入四氯化钛 100ml，0.5 小时升温到 120℃，维持 1 小时，将母液滤掉。用己烷在 60℃ 洗涤该固体物 5 次，每次己烷用量为 60ml，洗涤时间为 5 分钟。最后将固体物干燥，得到固体催化剂组分。

丙烯聚合：

先用丙烯气体在 70℃ 下将 5 升高压釜吹扫 1 小时，在室温下氮气气流中引入 5ml 三乙基铝的己烷溶液（三乙基铝的浓度为 0.5mmol/ml）、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷（CHMMS）的己烷溶液（CHMMS 的浓度为 0.1mmol/ml）、10ml 无水己烷和 8.5mg 如上述所制备的固体球形催化剂组分。关闭高压釜，引入 1.7NL 的氢和 1.5Kg 的液体丙烯；在搅拌下 5 分钟内将温度升至 70℃。在 70℃ 下聚合反应 2 小时后，停搅拌，除去未聚合的丙烯单体，将釜内冷却至室温。

得到 310g 聚丙烯，测定聚丙烯的等规度（I.I.）=96.0%，熔融指数（M.I.）

=5.1g/10min。催化剂的活性为 36.5Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 0.42g/ml。

实施例 2

1、氯化镁溶液的制备：

在用 N_2 充分置换的 350ml 带搅拌的玻璃反应器中依次加入 34.5ml 乙醇,45.5ml 异丙醇。控制玻璃反应器内温度不急剧上升的情况下，边搅拌边缓慢加入无水氯化镁 9.5g，然后缓慢升温，控制反应器内温度在 75℃左右，搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后，再维持 2.5 小时，得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备：

向上述溶液中加入发烟硅胶 5g，充分搅拌 1 小时，形成浆液。然后控制进气温度为 190℃、出气温度为 110℃进行喷雾干燥，得到平均粒径为 19 μm 左右的球形复合载体。分析所得载体的组成为（重量份数）：

MgCl₂: 45.7%; SO₂: 24.1%; 乙醇: 13.3%; 异丙醇: 16.7%。

3、催化剂合成：

同实施例 1。

丙烯聚合：

聚合方法同实施例 1。催化剂的活性为 38.0Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 96.6%，熔融指数 (M.I.) = 5.2g/10min，聚合物堆密度为 0.43g/ml。

实施例 3

1、氯化镁溶液的制备：

在用 N_2 充分置换的 350ml 带搅拌的玻璃反应器中依次加入 23ml 乙醇,36ml 正丁醇。控制玻璃反应器内温度不急剧上升的情况下，边搅拌边缓慢加入无水

氯化镁 9.5g, 然后缓慢升温, 控制反应器内温度在 70℃左右, 搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后, 再维持 2.5 小时, 得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备:

按实施例 1 的条件进行喷雾干燥, 得到平均粒径为 17 μm 左右的球形复合载体。分析所得载体的组成为 (重量份数):

MgCl₂: 47.5%; SO₂: 23.2%; 乙醇: 5.9%; 正丁醇: 23.5%。

3、催化剂合成: 同实施例 1。

丙烯聚合:

聚合方法同实施例 1。催化剂的活性为 25.1Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分, 得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 96.8%, 熔融指数 (M.I.) = 3.0g/10min, 聚合物堆密度为 0.42g/ml。

实施例 4

1、氯化镁溶液的制备:

在用 N₂ 充分置换的 350ml 带搅拌的玻璃反应器中依次加入 46ml 乙醇, 15.6ml 环氧氯丙烷, 32.4ml 四氢呋喃。控制玻璃反应器内温度不急剧上升的情况下, 边搅拌边缓慢加入无水氯化镁 9.5g, 然后缓慢升温, 控制反应器内温度在 60℃左右, 搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后, 再维持 2.5 小时, 得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备:

按实施例 1 的条件进行喷雾干燥, 得到平均粒径为 18 μm 左右的球形复合载体。分析所得载体的组成为 (重量份数): MgCl₂: 48.6%; SO₂: 25.2%; 乙醇: 16.8%; 环氧氯丙烷: 3.6%; 四氢呋喃: 5.9%。

3、催化剂合成：同实施例 1。

丙烯聚合：

聚合方法同实施例 1。催化剂的活性为 11.6Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 96.5%，熔融指数 (M.I.) = 3.6g/10min，聚合物堆密度为 0.43g/ml。

实施例 5

1、氯化镁溶液的制备：

在用 N_2 充分置换的 350ml 带搅拌的玻璃反应器中依次加入 100ml 四氢呋喃，4.6ml 乙醇。控制玻璃反应器内温度不急剧上升的情况下，边搅拌边缓慢加入无水氯化镁 8g，然后缓慢升温，控制反应器内温度在 60℃ 左右，搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后，再维持 2.5 小时，得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备：

按实施例 1 的条件进行喷雾干燥，得到平均粒径为 17 μm 左右的球形复合载体。分析所得载体的组成为（重量份数）：

MgCl₂: 42.0%; SO₂: 25.9%; 乙醇: 3.6%; 四氢呋喃 28.5%。

3、催化剂合成：实施例 1。

丙烯聚合：

聚合方法同实施例 1。催化剂的活性为 16.0Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 97.3%，熔融指数 (M.I.) = 2.9g/10min，聚合物堆密度为 0.41g/ml。

实施例 6

1、氯化镁溶液的制备:

在用 N_2 充分置换的带搅拌 350ml 的玻璃反应器中依次加入 80ml 甲苯、8.2ml 磷酸三丁酯、7.8ml 环氧氯丙烷、4.8g 无水氯化镁，然后缓慢升温，控制反应器内温度在 55°C 左右，搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后，再维持 2.5 小时，得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备:

向上述溶液中加入发烟硅胶 3.5g，充分搅拌 1 小时，形成浆液。然后控制进气温度为 200°C 、出气温度为 130°C 进行喷雾干燥，得到平均粒径为 $18\mu\text{m}$ 左右的球形复合载体。

3、催化剂合成: 同实施例 1。

丙烯聚合:

聚合方法同实施例 1。催化剂的活性为 26.0Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 96.5%，熔融指数 (M.I.) = 3.1g/10min，聚合物堆密度为 0.41g/ml。

实施例 7

1、氯化镁溶液的制备:

在用 N_2 充分置换的带搅拌 350ml 的玻璃反应器中依次加入 150ml 乙醇、9.5g 无水氯化镁，然后缓慢升温，控制反应器内温度在 50°C 左右，搅拌下使无水氯化镁在此溶液中充分溶解。待体系基本溶解后，再维持 2.5 小时，得到氯化镁溶液。

2、复合载体的制备:

向上述溶液中加入发烟硅胶 6g，充分搅拌 1 小时，形成浆液。然后控制进气温度为 190°C 、出气温度为 110°C 进行喷雾干燥，得到平均粒径为 $16\mu\text{m}$ 左右

1P
的球形复合载体。

3、催化剂合成：同实施例 1。

丙烯聚合：

聚合方法同实施例 1。催化剂的活性为 23.0Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，得到的聚丙烯的等规度 (I.I.) = 96.0%，熔融指数 (M.I) = 7.2g/10min，聚合物堆密度为 0.42g/ml。